

Foreign Ref. + Translation

JP 11279450

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-279450

(43)公開日 平成11年(1999)10月12日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 9 D 5/03
175/04
// C 0 8 G 18/24
18/48
18/79

識別記号

F I
C 0 9 D 5/03
175/04
C 0 8 G 18/24
18/48
18/79

Z
A

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平10-162563

(22)出願日

平成10年(1998)6月10日

(31)優先権主張番号 特願平10-20951

(32)優先日 平10(1998)2月2日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 浜津 高夫

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成
工業株式会社内

(54)【発明の名称】 粉体塗料用組成物

(57)【要約】

【課題】 ポリウレタン粉体塗料において、従来より低い焼付け温度、例えば180°C以下で十分に高い硬化性を示し、かつ塗膜の外観・品質に優れた粉体塗料用組成物を提供する。

【解決手段】 ①ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、フッ素ポリオール、ポリカーボネートポリオール、エポキシポリオール、ウレタンポリオールの中から選ばれた一種又は二種以上のポリオール、②脂環族ジイソシアネートによるウレトジオン基含有重付加化合物、及び、③ブチルスズステアレート系、ブチルスズアセテート系、アセチルアセトンスズ、ジメチルスズオキサイドの中から選ばれた一種又は二種以上の硬化触媒、を含む粉体塗料用組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の①、②、③を含むことを特徴とする粉体塗料用組成物。

①ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、フッ素ポリオール、ポリカーボネートポリオール、エポキシポリオール、ウレタンポリオールの中から選ばれた一種又は二種以上のポリオール。

②脂環族ジイソシアネートよりなるウレトジオン基含有重付加化合物。

③ブチルスズステアレート系、ブチルスズアセテート系、アセチルアセトンスズ、ジメチルスズオキサイドの中から選ばれた一種又は二種以上の硬化触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属板等の塗装に有用な粉体塗料用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】現在のポリウレタン粉体塗料は、主剤のポリオールと、硬化剤として、特公昭61-31744号公報に開示されているようなイソホロンジイソシアネート（以下、IPDIと略す）よりなるポリイソシアネートのNCO基をε-カプロラクタムのようなブロック剤でブロックした硬化剤とからなるものが主流である。しかし、このような塗料は、塗装焼付け時にブロック剤が飛散し、作業環境などで問題がある。

【0003】上記の問題を解決するために、特公昭64-5627号公報、特公平2-16332号公報等には、ブロック剤を使用しないIPDIよりなるポリウレトジオン型硬化剤が開示されている。また、特開平8-239446号公報、特開平8-319439号公報等には、4、4'-ジイソシアネートジシクロヘキシルメタン（以下、水添MDIと略す）等よりなるポリウレトジオン型硬化剤が開示されている。これは、2モルのNCO基同士ができるウレトジオン環が、塗装焼付け時に再び2モルのNCO基に解離し、ポリオールと反応することができるので、粉体塗料用硬化剤として使用できるというものである。

【0004】しかしながら、これらの硬化剤を使用した粉体塗料において、塗膜として十分な機械的物性や耐候性を示すゲル分率を得るために、180°C以上の焼付け温度が必要であり、塗工コストが高くなるという問題がある。従って、コスト面からは、低い焼付け温度で硬化し、かつ、塗膜の外観を損なわない硬化触媒を用いた粉体塗料用組成物が求められてきている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ポリウレタン粉体塗料において、従来より低い焼付け温度で十分高いゲル分率を示し、塗膜外観も損なわない粉体塗料用組成物を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を解決するために銳意検討した結果、脂環族ジイソシアネートよりなるウレトジオン基含有重付加化合物を用いたポリウレタン粉体塗料において、特定の硬化触媒を添加することによって、180°C以下の焼付け温度で高い硬化性を示す粉体塗料用組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明は、下記の①、②、③を含むことを特徴とする粉体塗料用組成物に関する。

①ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、フッ素ポリオール、ポリカーボネートポリオール、エポキシポリオール、ウレタンポリオールの中から選ばれた一種又は二種以上のポリオール。

②脂環族ジイソシアネートよりなるウレトジオン基含有重付加化合物。

③ブチルスズステアレート系、ブチルスズアセテート系、アセチルアセトンスズ、ジメチルスズオキサイドの中から選ばれた一種又は二種以上の硬化触媒。以下、本発明につき詳述する。

20 本発明に使用するポリオール①としては、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、フッ素ポリオール、ポリカーボネートポリオール、エポキシポリオール、ウレタンポリオールがある。

【0009】ポリエステルポリオールとしては、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、ダイマー酸、無水マレイン酸、無水フマル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などのカルボン酸の群から選ばれた二塩基酸の単独または混合物と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリンなどの群から選ばれた多価アルコールの単独または混合物との総合反応によって得られるポリエステルポリオール樹脂類、および、ε-カプロラクトンを多価アルコールを用いて開環重合して得られるようなポリカプロラクトン、さらには、ヒマシ油に代表される、水酸基を有する脂肪族と多価アルコールとのエステル類等があげられる。

【0010】アクリルポリオールとしては、分子中に1個以上の活性水素をもつ重合性モノマーと、これに共重合可能なモノマーを共重合させることによって得られる。このようなものとしては、例えば、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸-2-ヒドロキシブチルなどの活性水素をもつアクリル酸エステル類、メタアクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタアクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタアクリル酸-2-ヒドロキシブチルなどの活性水素をもつメタアクリル酸エステル類、または、グリセリンのアクリル酸モノエステルあるいはメタアクリル酸モノエステル、トリメチロールプロパンのアクリル酸

50 モノエステルあるいはメタアクリル酸モノエステル等の

多価活性水素を有する(メタ)アクリル酸エステル類等の群から選ばれた単独または混合物とアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル類、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸イソプロピル、メタアクリル酸-n-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸-n-ヘキシルなどのメタアクリル酸エステル類の群から選ばれた単独または混合物とを、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどの不飽和アミド、および、ステレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、アクリルニトリルなどのその他の重合性モノマーの群から選ばれた単独または混合物の存在下、あるいは非存在下において重合させて得られるアクリルポリオール樹脂類があげられる。

【0011】フッ素ポリオールとしては、例えば、フルオロオレフィンまたはフッ素含有ビニル单量体と水酸基含有ビニル单量体を必須成分として、これらと共に重合可能なビニル单量体と共に重合させて得られるフッ素ポリオール類があげられる。エポキシポリオールとしては、例えば、ノボラック型、 β -メチルエピクロヒドリン型、環状オキシラン型、グリシジルエーテル型、グリシジルエステル型、グリコールエーテル型、脂肪族不飽和化合物のエポキシ化型、エポキシ化脂肪族エステル型、多価カルボン酸エステル型、アミノグリシジル型、レゾルシン型などのエポキシ樹脂類があげられる。

【0012】ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、ビスフェノールA等のような芳香族多価アルコールや1,6-ヘキサンジオール等の脂肪族・脂環族多価アルコール類を原料として常法により得られるものがあげられる。また、ウレタンポリオールとしては、例えば、芳香族、脂肪族、脂環族のジイソシアネートと活性水素を持つ化合物との付加反応の繰り返しで生成するポリマーであり、ポリマー中にウレタン結合を持ち、ポリマー側鎖や末端にOH基を持つものをあげることができる。

【0013】上記のポリオールを選択する目安としては、室温で固体、水酸基価が20~300mgKOH/g、酸価が10mgKOH/g以下、ガラス転移温度40~80°C、重量平均分子量2000~80000である。上記に示したポリオールは適宜混合して用いることも可能である。本発明に使用する脂環族ジイソシアネートよりなるウレトジオニン基含有重付加化合物②(以下、硬化剤ともいう)とは、特公昭64-5627号公報、特公平2-16332号公報、特開平8-239446号公報、特開平8-319439号公報等に開示されているもので、好ましい例としては、ブロック剤を使用しないIPDIよりなるポリウレトジオニン型硬化剤、例え

ば、ヒュルス社製「ベスタゴンBF1540」(商標)、「ベスタゴンBF1300」(商標)、「ベスタゴンBF1310」(商標)、バイエル社製「LS2147」(商標)、また、水添MDIよりなるポリウレトジオニン型硬化剤、例えば、バイエル社製「クレランTP LS2147」(商標)等が挙げられる。

【0014】また、ノルボルネンジイソシアネート(以下、NBDIと略す)よりなるポリウレトジオニン型硬化剤、シクロヘキシジイソシアネート(以下、CHDIと略す)よりなるポリウレトジオニン型硬化剤、水素化キシリレンジイソシアネート(以下、水添XD Iと略す)よりなるポリウレトジオニン型硬化剤等の水素化(水素添加)芳香族ジイソシアネートよりなるポリウレトジオニン型硬化剤も挙げられる。更に、IPDIよりなるポリウレトジオニンとヘキサメチレンジイソシアネート(以下、HD Iと略す)とのプレポリマー、またはコアダクト、水添MDIよりなるポリウレトジオニンとHD Iとのプレポリマー、またはコアダクト、CHDIよりなるポリウレトジオニンとHD Iとのプレポリマー、またはコアダクト、水添XD IよりなるポリウレトジオニンとHD Iとのプレポリマー、またはコアダクト等も挙げられる。

【0015】本発明に使用する脂環族ジイソシアネートよりなるウレトジオニン基含有重付加化合物は、本発明に使用する硬化触媒によって、180°C以下でもウレトジオニン環が解離し、生成したNCO基と上記のポリオール中のOH基がウレタン反応して、架橋が行われる。本発明に使用する脂環族ジイソシアネートよりなるウレトジオニン基含有重付加化合物(硬化剤)の量は、上記に示したポリオール100重量部に対して、5~100重量部が好ましい。5重量部未満であると架橋反応が必ずしも十分でなく、塗膜の耐候性、機械的物性が低下し、100重量部を越えると余剰の硬化剤が残存することになり、塗膜の機械的物性等が低下する場合がある。

【0016】本発明に使用する硬化触媒③とは、低温でウレトジオニン環を解離することができ、かつ解離後生成したNCO基とポリオール中のOH基とのウレタン反応も促進する効果を持つ触媒のことである。これにより180°C以下の条件下において、高い硬化性を示すことができる。硬化触媒としては、以下のようなものが挙げられる。

【0017】ブチルスズステアレート系としては、具体的には、ジブチルスズジステアレート、例えば、東京ファインケミカル(株)製「SS-700」(商標)等、ブチルスズアセテート系としては、具体的には、ジブチルスズジアセテート、例えば、三共有機合成(株)製「SCAT-8F」(商標)、テトラブチルジアセトキシジスタノキサン、例えば、武田薬品工業(株)製「TK-1」(商標)等、アセチルアセトンスズ等、及び、

ジメチルスズオキサイド等である。高い硬化性（ゲル分率）の目安としては、80%以上で、これらの硬化触媒はウレトジオン環を低温で解離させる作用がある。

【0018】上記に示した硬化触媒は適宜混合して用いることも可能である。本発明に使用する硬化触媒の量は、ポリオール100重量部、脂環族ジイソシアネートよりなるウレトジオン基含有重付加化合物5~100重量部に対して、0.01~5重量部が好ましく、更に好ましくは0.1~2重量部である。硬化触媒が、0.01重量部未満では、低温硬化として十分な効果を示さず、ゲル分率が上がらない場合がある。また、5重量部を越えると、ゲル分率は80%以上を達成できるが、焼付け時に十分溶融流動しないうちに硬化してしまうために、塗膜の表面平滑性、即ち外観を低下させる場合がある。

【0019】本発明の粉体塗料用組成物は、上記に示したポリオール、脂環族ジイソシアネートよりなるウレトジオン基含有重付加化合物、及び硬化触媒の他に、顔料、着色剤、表面平滑剤、ハジキ防止剤、発泡防止剤、光劣化防止剤、紫外線防止剤、顔料分散剤、可塑剤、酸化防止剤、塩害防止剤等の当該技術分野で使用されている各種添加剤を混合して使用できる。

【0020】本発明の粉体塗料用組成物の調整方法と塗装方法の一例を述べる。まず、上記に示したポリオールと、脂環族ジイソシアネートよりなるウレトジオン基含有重付加化合物と、硬化触媒とを、顔料等の上記に示した添加剤とともにヘンシェルミキサー等で一旦混合し、多軸押し出し機およびニーダー等で80~140°Cの温度範囲で溶融混合させる。溶融混合された粉体塗料原料は、冷却後、粗粉碎機と微粉碎機により、粒径が約200μm以下の粉体にする。

【0021】粉体塗料の一般的な塗装方法は、スプレーによる静電塗装が一般的であるが、流動浸漬槽、スプレーコート、ロールコート、カーテンフローコート等による塗装もなされる。粉体塗料用組成物を被塗装体に付着させた後、180°C以下の温度による加熱焼付けにより、均一な塗膜を被塗装体上に形成させる。上記の被塗装体としては、主として金属板を挙げができる。金属板としては、ステンレス板、アルミニウム板、チタン板、冷延鋼板、亜鉛メッキ鋼板、クロムメッキ鋼板、ニッケルメッキ鋼板等があり、必要に応じて金属表面をアルカリ脱脂等による洗浄や、塗膜との密着性を上げるために金属表面を化成処理する。また、上記金属板は、予め所定の成形がなされた金属成形体でもよい。金属板以外の被塗装体としては、コンクリート製品、木材製品及びプラスチック製品等を挙げることができる。

【0022】

【発明の実施の形態】次に、実施例によって本発明を更に詳細に説明する。なお、ゲル分率は、160~180°Cで焼付けた塗板を20°Cのアセトンに浸し、24時間

後に取り出して、100°Cで1時間乾燥した後の重量から酸化チタン顔料の重量を減じた値を、元の重量から酸化チタンの重量を減じた値で除し、百分率（%）で求めた。

【0023】

【実施例1】ポリエステルポリオール（水酸基価=34mg KOH/g、酸価=1.1mg KOH/g、ガラス転移温度=60°C、重量平均分子量=33000）100重量部に、IPDIよりなるウレトジオン基含有重付加化合物（ヒュルス社製「ベスタゴン BF1540」（商標）、潜在NCO%=15.0%）17.0重量部（NCO/OH=1.0（モル比））と酸化チタンを58重量部、モダフローパウダー（表面平滑剤）を0.9重量部、硬化触媒としてジブチルスズジステアレート（東京ファインケミカル（株）製「SS-700」（商標））0.5重量部を配合した。この配合物をヘンシェルミキサーで一旦混合した後に、二軸押し出し機で120°Cにおいて溶融混合し、出てきた溶融物を10°Cのピンチローラーで冷却し、粉体塗料用組成物を得た。

【0024】得られた粉体塗料用組成物を粗粉碎機と微粉碎機により粉碎し、100メッシュで篩った粉体をスプレー式粉体塗装機で燐酸亜鉛処理した鋼板に塗装し、160°C、170°C、180°Cで焼付けした。各ゲル分率を測定した結果は以下の通りであった。また、得られた塗膜の外観は良好であった。

160°C 81%

170°C 84%

180°C 87%

【0025】

【実施例2】ポリエステルポリオール（水酸基価=34mg KOH/g、酸価=6mg KOH/g、ガラス転移温度=59°C、重量平均分子量=25000）100重量部に、IPDIよりなるウレトジオン基含有重付加化合物（ヒュルス社製「ベスタゴン BF1310」（商標）、潜在NCO%=14.0%）15.9重量部（NCO/OH=1.0（モル比））と酸化チタンを58重量部、モダフローパウダー（表面平滑剤）を0.9重量部、硬化触媒としてテトラブチルジアセトキシジスタノキサン（武田薬品工業（株）製「TK-1」（商標））0.5重量部を配合した。この配合物をヘンシェルミキサーで一旦混合した後に、二軸押し出し機で120°Cにおいて溶融混合し、出てきた溶融物を10°Cのピンチローラーで冷却し、粉体塗料用組成物を得た。

【0026】得られた粉体塗料用組成物を粗粉碎機と微粉碎機により粉碎し、100メッシュで篩った粉体をスプレー式粉体塗装機で燐酸亜鉛処理した鋼板に塗装し、160°C、170°C、180°Cで焼付けした。各ゲル分率を測定した結果は以下の通りであった。また、得られた塗膜の外観は良好であった。

160°C 82%

170°C 87%

180°C 93%

【0027】

【実施例3】ポリエステルポリオール（水酸基価=34 mg KOH/g、酸価=6 mg KOH/g、ガラス転移温度=59°C、重量平均分子量=25000）100重量部に、IPDIよりなるウレトジオン基含有重付加化合物（バイエル社製「LS 2147」（商標）、潜在NCO%=15.5%）17.6重量部（NCO/OH=1.0（モル比））と酸化チタンを58重量部、モダフローパウダー（表面平滑剤）を0.9重量部、硬化触媒としてジメチルスズオキサイド0.5重量部を配合した。この配合物をヘンシェルミキサーで一旦混合した後に、二軸押し出し機で120°Cにおいて溶融混合し、出てきた溶融物を10°Cのピンチローラーで冷却し、粉体塗料用組成物を得た。

【0028】得られた粉体塗料用組成物を粗粉碎機と微粉碎機により粉碎し、100メッシュで篩った粉体をスプレーガン式粉体塗装機で燐酸亜鉛処理した鋼板に塗装し、160°C、170°C、180°Cで焼付けした。各ゲル分率を測定した結果は以下の通りであった。また、得られた塗膜の外観は良好であった。

160°C 80%

170°C 85%

180°C 90%

【0029】

【実施例4】ポリエステルポリオール（水酸基価=30 mg KOH/g、酸価=0.5 mg KOH/g、ガラス転移温度=63°C、重量平均分子量=55000）100重量部に、水添MDIよりなるウレトジオン基含有重付加化合物（バイエル社製「クレランTPLS 2147」（商標）、潜在NCO%=15.0%）15.0重量部（NCO/OH=1.0（モル比））と酸化チタンを58重量部、モダフローパウダー（表面平滑剤）を0.9重量部、硬化触媒としてアセチルアセトンスズ0.5重量部を配合した。この配合物をヘンシェルミキサーで一旦混合した後に、二軸押し出し機で120°Cにおいて溶融混合し、出てきた溶融物を10°Cのピンチローラーで冷却し、粉体塗料用組成物を得た。

【0030】得られた粉体塗料用組成物を粗粉碎機と微粉碎機により粉碎し、100メッシュで篩った粉体をスプレーガン式粉体塗装機で燐酸亜鉛処理した鋼板に塗装し、160°C、170°C、180°Cで焼付けした。各ゲル分率を測定した結果は以下の通りであった。また、得られた塗膜の外観は良好であった。

160°C 80%

170°C 85%

180°C 91%

【0031】

【実施例5】ポリエステルポリオール（水酸基価=33 mg KOH/g、酸価=3 mg KOH/g、ガラス転移温度=64°C、重量平均分子量=26000）100重量部に、水添MDIよりなるウレトジオン基含有重付加化合物（バイエル社製「クレランTPLS 2147」（商標）、潜在NCO%=15.0%）16.5重量部（NCO/OH=1.0（モル比））と酸化チタンを58重量部、モダフローパウダー（表面平滑剤）を0.9重量部、硬化触媒としてジメチルスズオキサイド0.5重量部を配合した。この配合物をヘンシェルミキサーで一旦混合した後に、二軸押し出し機で120°Cにおいて溶融混合し、出てきた溶融物を10°Cのピンチローラーで冷却し、粉体塗料用組成物を得た。

【0032】得られた粉体塗料用組成物を粗粉碎機と微粉碎機により粉碎し、100メッシュで篩った粉体をスプレーガン式粉体塗装機で燐酸亜鉛処理した鋼板に塗装し、160°C、170°C、180°Cで焼付けした。各ゲル分率を測定した結果は以下の通りであった。また、得られた塗膜の外観は良好であった。

160°C 82%

170°C 86%

180°C 93%

【0033】

【実施例6】ポリエステルポリオール（水酸基価=34 mg KOH/g、酸価=6 mg KOH/g、ガラス転移温度=59°C、重量平均分子量=25000）100重量部に、水添MDIよりなるウレトジオン基含有重付加化合物（バイエル社製「クレランTPLS 2147」（商標）、潜在NCO%=15.0%）17.0重量部（NCO/OH=1.0（モル比））と酸化チタンを58重量部、モダフローパウダー（表面平滑剤）を0.9重量部、硬化触媒としてテトラブチルジアセトキシジタノキサン（武田薬品工業（株）製「TK-1」（商標））0.5重量部を配合した。この配合物をヘンシェルミキサーで一旦混合した後に、二軸押し出し機で120°Cにおいて溶融混合し、出てきた溶融物を10°Cのピンチローラーで冷却し、粉体塗料用組成物を得た。

【0034】得られた粉体塗料用組成物を粗粉碎機と微粉碎機により粉碎し、100メッシュで篩った粉体をスプレーガン式粉体塗装機で燐酸亜鉛処理した鋼板に塗装し、160°C、170°C、180°Cで焼付けした。各ゲル分率を測定した結果は以下の通りであった。また、得られた塗膜の外観は良好であった。

160°C 80%

170°C 86%

180°C 92%

【0035】

【比較例1】ポリエステルポリオール（水酸基価=30 mg KOH/g、酸価=0.5 mg KOH/g、ガラス転移温度=63°C、重量平均分子量=55000）100重量部に、水添MDIよりなるウレトジオン基含有重付加化合物（バイエル社製「クレランTPLS 2147」（商標）、潜在NCO%=15.0%）17.0重量部（NCO/OH=1.0（モル比））と酸化チタンを58重量部、モダフローパウダー（表面平滑剤）を0.9重量部、硬化触媒としてジメチルスズオキサイド0.5重量部を配合した。この配合物をヘンシェルミキサーで一旦混合した後に、二軸押し出し機で120°Cにおいて溶融混合し、出てきた溶融物を10°Cのピンチローラーで冷却し、粉体塗料用組成物を得た。

0重量部に、IPDIよりなるウレトジオン基含有重付加化合物（ヒュルス社製「ベスタゴン BF1540」（商標）、潜在NCO% = 15.0%）15.0重量部（NCO/OH = 1.0（モル比））と酸化チタンを5.8重量部、モダフローパウダー（表面平滑剤）を0.9重量部、硬化触媒としてジブチルスズジラウレート0.5重量部を配合した。この配合物をヘンシェルミキサーで一旦混合した後に、二軸押し出し機で120°Cにおいて溶融混合し、出てきた溶融物を10°Cのピンチローラーで冷却し、粉体塗料用組成物を得た。

【0036】得られた粉体塗料用組成物を粗粉碎機と微粉碎機により粉碎し、100メッシュで篩った粉体をスプレーガン式粉体塗装機で燐酸亜鉛処理した鋼板に塗装し、160°C、170°C、180°Cで焼付けした。各ゲル分率を測定した結果は以下の通りであった。得られた

塗膜の外観は良好であったが、いずれも低いゲル分率であった。

【0037】

160°C	50%
170°C	62%
180°C	78%

【0038】

【発明の効果】本発明の粉体塗料用組成物は、ポリオールと脂環族ジイソシアネートよりなるウレトジオン基含有重付加化合物に対して、特定の硬化触媒を使用することにより、低温での硬化を可能にした。得られた塗膜の外観も良好であり、塗膜の品質を損なうことなく、焼付け温度を下げることができるので、塗工コストを削減することができる。

JP411279450A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11279450 A

TITLE: COMPOSITION FOR POWDER COATING MATERIAL

PUBN-DATE: October 12, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HAMATSU, TAKAO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ASAHI CHEM IND CO LTD	N/A

APPL-NO: JP10162563

APPL-DATE: June 10, 1998

INT-CL (IPC): C09D005/03, C09D175/04, C08G018/24, C08G018/48,
C08G018/79

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyurethane powder coating composition exhibiting sufficiently high curability at a low baking temperature compared with conventional powder coating material, e.g. at

SOLUTION: This composition contains (1) one or more kinds of polyols selected from polyester polyol, acrylic polyol, fluorinated polyol, polycarbonate polyol, epoxy polyol and urethane polyol, (2) a uretdione group-containing addition polymerization compound composed of an alicyclic diisocyanate and (3) one or more kinds of curing catalysts selected from butyltin stearate, butyltin acetate, acetylacetone tin and dimethyltin oxide.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the constituent for powder coatings useful to paint of a metal plate etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] As for current polyurethane powder coatings, what consists of polyol of base resin and a curing agent which blocked the NCO radical of the poly isocyanate which consists of isophorone diisocyanate (it abbreviates to IPDI hereafter) which is indicated by JP,61-31744,B as a curing agent by block agent like epsilon caprolactam is in use. However, at the time of paint printing, a block agent disperses and such a coating has a problem by work environment etc.

[0003] In order to solve the above-mentioned problem, the poly urethodione mold-curing agent which becomes JP,64-5627,B and JP,2-16332,B from IPDI which does not use a block agent is indicated. Moreover, the poly urethodione mold-curing agent which consists of 4 and 4'-diisocyanate dicyclohexyl methane (it abbreviates to Hydrogenation MDI hereafter) etc. is indicated by JP,8-239446,A and JP,8-319439,A. Since the urethodione ring made in two-mol NCO radicals can dissociate on a two-mol NCO radical again at the time of paint printing and can react with polyol, this can use it as a curing agent for powder coatings.

[0004] However, in the powder coatings which used these curing agents, in order to obtain the gel molar fraction which shows mechanical physical properties and weatherability sufficient as a paint film, there is a problem that the printing temperature of 180 degrees C or more is required, and coating cost becomes high. Therefore, from a cost side, the constituent for powder coatings using the curing catalyst which hardens at low printing temperature and does not spoil the appearance of a paint film has been called for.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In polyurethane powder coatings, this invention shows a sufficiently high gel molar fraction at printing temperature lower than before, and aims at offering the constituent for powder coatings which does not spoil a paint film appearance, either.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention person came to complete a header and this invention for the constituent for powder coatings in which high hardenability is shown at the printing temperature of 180 degrees C or less being obtained by adding a specific curing catalyst in the polyurethane powder coatings using the urethodione group content polyaddition compound which consists of alicycle group diisocyanate, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to solve said technical problem.

[0007] That is, this invention relates to the constituent for powder coatings characterized by including following **, **, and **.

** A kind or two sorts or more of polyols chosen from polyester polyol, acrylic polyol, fluorine polyol, polycarbonate polyol, epoxy polyol, and urethane polyol.

[0008] ** The urethodione group content polyaddition compound which consists of alicycle group

diisocyanate.

** A kind or two sorts or more of curing catalysts chosen from a butyl tin stearate system, a butyl tin acetate system, acetylacetone tin, and dimethyl tin oxide. Hereafter, it explains in full detail per this invention.

As polyol ** used for this invention, there are polyester polyol, acrylic polyol, fluorine polyol, polycarbonate polyol, epoxy polyol, and urethane polyol.

[0009] As polyester polyol, for example A succinic acid, an adipic acid, Independent or mixture of a dibasic acid chosen from the group of carboxylic acids, such as sebacic acid, dimer acid, a maleic anhydride, an anhydrous fumaric acid, isophthalic acid, and a terephthalic acid, Ethylene glycol, propylene glycol, a diethylene glycol, A butylene glycol, neopentyl glycol, trimethylol propane, Independent or the polyester polyol resin obtained by the condensation reaction with mixture of the polyhydric alcohol chosen from groups, such as a glycerol, And the poly caprolactone which is obtained by carrying out ring opening polymerization of the epsilon-caprolactone using polyhydric alcohol, and the ester of the aliphatic series and polyhydric alcohol which are further represented by castor oil and which have a hydroxyl group are raised.

[0010] It is obtained by carrying out copolymerization of the polymerization nature monomer which has one or more active hydrogen in a molecule, and the monomer which can be copolymerized in this as acrylic polyol. As such a thing, for example Acrylic-acid-2-hydroxyethyl, Acrylic ester with active hydrogen, such as 2-hydroxypropyl acrylate and acrylic-acid-2-hydroxy butyl Methacrylic acid-2-hydroxyethyl, methacrylic acid-2-hydroxypropyl, Methacrylic acid ester with active hydrogen, such as methacrylic acid-2-hydroxy butyl Or acrylic-acid monoester or methacrylic-acid monoester of a glycerol, Independent or mixture chosen from groups, such as acrylic ester which has multiple-valued active hydrogen, such as acrylic-acid monoester of trimethylol propane, or methacrylic acid monoester, (meta), and a methyl acrylate, An ethyl acrylate, acrylic-acid isopropyl, acrylic-acid-n-butyl, Acrylic ester, such as 2-ethylhexyl acrylate, methacrylic acid methyl, Methacrylic acid ethyl, methacrylic acid isopropyl, methacrylic acid-n-butyl, Independent or mixture chosen from the group of methacrylic acid ester, such as methacrylic-acid isobutyl and methacrylic-acid-n-hexyl Unsaturated carboxylic acid, such as an acrylic acid, methacrylic acid, and an itaconic acid, Partial saturation amides, such as acrylamide, N-methylol acrylamide, and diacetone acrylamide, And the acrylic polyol resin which was chosen from the group of the polymerization nature monomer of others, such as styrene, vinyltoluene, vinyl acetate, and acrylic nitril, and which is made to carry out a polymerization to the bottom of existence of independent or mixture or nonexistence, and is obtained is raised.

[0011] The fluorine polyols which are made to carry out copolymerization to these and the vinyl monomer which can be copolymerized as fluorine polyol by using a fluoro olefin or a fluorine content vinyl monomer, and a hydroxyl-group content vinyl monomer as an indispensable component for example, and are obtained are raised. As epoxy polyol, epoxy resins, such as a novolak mold, beta-methyl epichlorohydrin mold, an annular oxirane mold, a glycidyl ether mold, a glycidyl ester mold, a glycol ether mold, an epoxidation mold of an aliphatic series unsaturated compound, an epoxidation aliphatic series ester mold, a multiple-valued carboxylate mold, an amino glycidyl mold, and a resorcinol mold, are raised, for example.

[0012] What is obtained by the conventional method as polycarbonate polyol by using aliphatic series and alicycle group polyhydric alcohol, such as aromatic series polyhydric alcohol, such as bisphenol A, and 1,6-hexanediol, as a raw material, for example is raised. Moreover, it is the polymer generated as urethane polyol by the repeat of the addition reaction of the diisocyanate of aromatic series, aliphatic series, and an alicycle group, and a compound with active hydrogen, for example, and what has a urethane bond in a polymer and has an OH radical in a polymer side chain or an end can be raised.

[0013] As a standard which chooses the above-mentioned polyol, a solid-state and a hydroxyl value are [20 - 300 mgKOH/g and the acid number] 10 or less mgKOH/g, the glass transition temperature of 40-80 degrees C, and weight average molecular weight 2000-80000 at a room temperature. It mixes suitably and the polyol shown above can also be used. With urethodione group content polyaddition compound ** (henceforth a curing agent) which consists of alicycle group diisocyanate used for this

invention It is what is indicated by JP,64-5627,B, JP,2-16332,B, JP,8-239446,A, JP,8-319439,A, etc. as a desirable example The poly urethodione mold-curing agent which consists of IPDI which does not use a block agent, For example, the "Vesta gon BF 1540" (trademark) by Huels, "Vesta gon BF" (trademark) 1300 "The Vesta gon BF 1310" (trademark), "LS2147" (trademark) by Bayer, and the poly urethodione mold-curing agent TPLS2147 that consists of hydrogenation MDI, for example, "KURERAN" (trademark) by Bayer etc., are mentioned.

[0014] Moreover, the poly urethodione mold-curing agent which consists of hydrogenation (hydrogenation) aromatic series diisocyanate, such as a poly urethodione mold-curing agent which consists of norbornene diisocyanate (it abbreviates to NBDI hereafter), a poly urethodione mold-curing agent which consists of cyclohexyl diisocyanate (it abbreviates to CHDI hereafter), and a poly urethodione mold-curing agent which consists of hydrogenation xylylene diisocyanate (it abbreviates to Hydrogenation XDI hereafter), is also mentioned. Furthermore, the prepolymer of the poly urethodione and HDI which consist of the prepolymer of the poly urethodione and HDI which consist of the prepolymer of the poly urethodione and hexamethylene di-isocyanate (it abbreviates to HDI hereafter) which consist of IPDI or a core duct, the prepolymer of the poly urethodione and HDI which consist of hydrogenation MDI or a core duct, the prepolymer of the poly urethodione and HDI which consist of CHDI or a core duct, and hydrogenation XDI or a core duct, and hydrogenation aromatic series diisocyanate, or a core duct is mentioned.

[0015] The NCO radical which the urethodione ring dissociated and generated, and the OH radical in the above-mentioned polyol carry out the urethane reaction of at least the 180 degrees C or less of the urethodione group content polyaddition compounds which consist of alicycle group diisocyanate used for this invention by the curing catalyst used for this invention, and bridge formation is performed. The amount of the urethodione group content polyaddition compound (curing agent) which consists of alicycle group diisocyanate used for this invention has the desirable 5 - 100 weight section to the polyol 100 weight section shown above. Crosslinking reaction is not necessarily enough in their being under 5 weight sections, the weatherability of a paint film and mechanical physical properties fall, when the 100 weight sections are exceeded; an excessive curing agent will remain, and the mechanical physical properties of a paint film etc. may fall.

[0016] Curing catalyst ** used for this invention is a catalyst with the effectiveness which also promotes the urethane reaction of the NCO radical which could dissociate the urethodione ring at low temperature, and was generated after dissociation, and the OH radical in polyol. Thereby, high hardenability can be shown under a condition 180 degrees C or less. The following is mentioned as a curing catalyst.

[0017] Specifically as a butyl tin stearate system, dibutyltin diacetate, "SCAT-8F" (trademark) by Sankyo Organic Chemicals, and tetrabutyl diacetoxy distannoxane, "TK-1" (trademark) by Takeda Chemical Industries, Ltd. etc., are dimethyl tin oxide, such as acetylacetone tin, etc. as butyl tin acetate systems, such as the dibutyltin stearate made from Tokyo Fine chemical, for example, a product etc., "SS-700" (trademark). [for example,] [for example,] As a standard of high hardenability (gel molar fraction), it is 80% or more and these curing catalysts have the operation which makes an urethodione ring dissociate at low temperature.

[0018] It mixes suitably and the curing catalyst shown above can also be used. To the polyol 100 weight section, and the urethodione group content polyaddition compound 5 which consists of alicycle group diisocyanate - the 100 weight sections, 0.01 - 5 weight section is desirable still more desirable, and the amount of the curing catalyst used for this invention is 0.1 - 2 weight section. A curing catalyst may not show effectiveness sufficient as cold cure in under the 0.01 weight sections, and a gel molar fraction may not increase. Moreover, in order to harden before carrying out a melting flow enough at the time of printing although a gel molar fraction can attain 80% or more if 5 weight sections are exceeded, the surface smooth nature of a paint film, i.e., an appearance, may be reduced.

[0019] The various additives currently used by the technical fields concerned other than the polyol shown above, the urethodione group content polyaddition compound which consists of alicycle group diisocyanate, and a curing catalyst, such as a pigment, a coloring agent, a surface lubricating agent, a HAJIKI inhibitor, an antifoaming agent, a photodegradation inhibitor, an ultraviolet-rays inhibitor, a

pigment agent, a plasticizer, an antioxidant, and a salt damage inhibitor, can be mixed and used for the constituent for powder coatings of this invention.

[0020] An example of the adjustment approach of the constituent for powder coatings of this invention and the method of application is described. First, it once mixes with a Henschel mixer etc. with the additive shown in the above of a pigment etc., and melting mixing of the polyol shown above, the urethodione group content polyaddition compound which consists of alicycle group diisocyanate, and the curing catalyst is carried out by the multiaxial extruder, a kneader, etc. in a 80-140-degree C temperature requirement. Particle size makes after cooling the powder-coatings raw material by which melting mixing was carried out fine particles about 200 micrometers or less with a coarse crusher and a pulverizer.

[0021] Although the general method of application of powder coatings has common electrostatic coating by the spray gun, the paint by ******, the spray coat, the roll coat, a curtain flow coat, etc. is also made. After making the constituent for powder coatings adhere to the painted body, a uniform paint film is made to form on the painted body by heating printing by the temperature of 180 degrees C or less. As the above-mentioned painted body, a metal plate can mainly be mentioned. As a metal plate, there are a stainless plate, an aluminum plate, a titanium plate, cold rolled sheet steel, a galvanized steel sheet, a chrome plating steel plate, a nickel-plating steel plate, etc., and in order to raise washing according a surface of metal to alkaline degreasing etc., and adhesion with a paint film if needed, chemical conversion of the surface of metal is carried out. Moreover, the metal-forming object with which predetermined shaping was made beforehand is sufficient as the above-mentioned metal plate. As the painted bodies other than a metal plate, precast concrete, a wood product, a plastic, etc. can be mentioned.

[0022]

[Embodiment of the Invention] Next, an example explains this invention to a detail further. In addition, the value which subtracted the weight of a titanium oxide pigment from the weight after dipping the color card which was able to be burned at 160-180 degrees C in a 20-degree C acetone, taking out 24 hours after and drying at 100 degrees C for 1 hour was **(ed) with the value which subtracted the weight of titanium oxide from the original weight, and the gel molar fraction calculated it by the percentage (%).

[0023]

[Example 1] Polyester polyol (hydroxyl value =34 mgKOH/g, the acid number = 1.1 mgKOH/g) Glass transition temperature = in 60 degrees C and the weight-average-molecular-weight =33000 100 weight section the urethodione group content polyaddition compound ("Vesta gon BF1540" (trademark) by Huels --) which consists of IPDI The potential NCO% =15.0%17.0 weight section (NCO/OH=1.0 (mole ratio)) and titanium oxide 58 weight sections, The dibutyltin stearate (product made from Tokyo Fine chemical "SS-700" (trademark)) 0.5 weight section was blended for MODAFU low powder (surface lubricating agent) as the 0.9 weight section and a curing catalyst. Once mixing this compound with a Henschel mixer, the melt which carried out melting mixing and came out in 120 degrees C with the 2 shaft extruder was cooled with the 10-degree C pinch roller, and the constituent for powder coatings was obtained.

[0024] The coarse crusher and the pulverizer ground the obtained constituent for powder coatings, and it painted by 100 meshes to the steel plate which carried out zinc phosphate processing of the ***** fine particles with the spray gun type powder coating machine, and baked and carried out at 160 degrees C, 170 degrees C, and 180 degrees C. The result of having measured each gel molar fraction was as follows. Moreover, the appearance of the obtained paint film was good.

160 degrees C 81%170 degrees C 84%180 degrees C 87% [0025]

[Example 2] Polyester polyol (hydroxyl value =34 mgKOH/g, the acid number = 6 mgKOH/g) Glass transition temperature = in 59 degrees C and the weight-average-molecular-weight =25000 100 weight section the urethodione group content polyaddition compound ("Vesta gon BF1310" (trademark) by Huels --) which consists of IPDI The potential NCO% =14.0%15.9 weight section (NCO/OH=1.0 (mole ratio)) and titanium oxide 58 weight sections, The tetrabutyl diacetoxymethane ("TK-

1" (trademark) by Takeda Chemical Industries, Ltd.) 0.5 weight section was blended for MODAFU low powder (surface lubricating agent) as the 0.9 weight section and a curing catalyst. Once mixing this compound with a Henschel mixer, the melt which carried out melting mixing and came out in 120 degrees C with the 2 shaft extruder was cooled with the 10-degree C pinch roller, and the constituent for powder coatings was obtained.

[0026] The coarse crusher and the pulverizer ground the obtained constituent for powder coatings, and it painted by 100 meshes to the steel plate which carried out zinc phosphate processing of the ***** fine particles with the spray gun type powder coating machine, and baked and carried out at 160 degrees C, 170 degrees C, and 180 degrees C. The result of having measured each gel molar fraction was as follows. Moreover, the appearance of the obtained paint film was good.

160 degrees C 82%170 degrees C 87%180 degrees C 93% [0027]

[Example 3] Polyester polyol (hydroxyl value =34 mgKOH/g, the acid number = 6 mgKOH/g) Glass transition temperature = in 59 degrees C and the weight-average-molecular-weight =25000 100 weight section the urethodione group content polyaddition compound ("LS2147" (trademark) by Bayer --) which consists of IPDI The potential NCO%=15.5%17.6 weight section (NCO/OH=1.0 (mole ratio)) and titanium oxide 58 weight sections, The tetrabutyl diacetoxyl distannoxane ("TK-1" (trademark) by Takeda Chemical Industries, Ltd.) 0.5 weight section was blended for MODAFU low powder (surface lubricating agent) as the 0.9 weight section and a curing catalyst. Once mixing this compound with a Henschel mixer, the melt which carried out melting mixing and came out in 120 degrees C with the 2 shaft extruder was cooled with the 10-degree C pinch roller, and the constituent for powder coatings was obtained.

[0028] The coarse crusher and the pulverizer ground the obtained constituent for powder coatings, and it painted by 100 meshes to the steel plate which carried out zinc phosphate processing of the ***** fine particles with the spray gun type powder coating machine, and baked and carried out at 160 degrees C, 170 degrees C, and 180 degrees C. The result of having measured each gel molar fraction was as follows. Moreover, the appearance of the obtained paint film was good.

160 degrees C 80%170 degrees C 85%180 degrees C 90% [0029]

[Example 4] Polyester polyol (hydroxyl value =30 mgKOH/g, the acid number = 0.5 mgKOH/g) Glass transition temperature = in 63 degrees C and the weight-average-molecular-weight =55000 100 weight section the urethodione group content polyaddition compound ("KURERAN TPLS2147" (trademark) by Bayer --) which consists of hydrogenation MDI The acetylacetone tin 0.5 weight section was blended [titanium oxide] with the potential NCO%=15.0%15.0 weight section (NCO/OH=1.0 (mole ratio)) for 58 weight sections and MODAFU low powder (surface lubricating agent) as the 0.9 weight section and a curing catalyst. Once mixing this compound with a Henschel mixer, the melt which carried out melting mixing and came out in 120 degrees C with the 2 shaft extruder was cooled with the 10-degree C pinch roller, and the constituent for powder coatings was obtained.

[0030] The coarse crusher and the pulverizer ground the obtained constituent for powder coatings, and it painted by 100 meshes to the steel plate which carried out zinc phosphate processing of the ***** fine particles with the spray gun type powder coating machine, and baked and carried out at 160 degrees C, 170 degrees C, and 180 degrees C. The result of having measured each gel molar fraction was as follows. Moreover, the appearance of the obtained paint film was good.

160 degrees C 80%170 degrees C 85%180 degrees C 91% [0031]

[Example 5] Polyester polyol (hydroxyl value =33 mgKOH/g, the acid number = 3 mgKOH/g) Glass transition temperature = in 64 degrees C and the weight-average-molecular-weight =26000 100 weight section the urethodione group content polyaddition compound ("KURERAN TPLS2147" (trademark) by Bayer --) which consists of hydrogenation MDI The dimethyl tin oxide 0.5 weight section was blended [titanium oxide] with the potential NCO%=15.0%16.5 weight section (NCO/OH=1.0 (mole ratio)) for 58 weight sections and MODAFU low powder (surface lubricating agent) as the 0.9 weight section and a curing catalyst. Once mixing this compound with a Henschel mixer, the melt which carried out melting mixing and came out in 120 degrees C with the 2 shaft extruder was cooled with the 10-degree C pinch roller, and the constituent for powder coatings was obtained.

[0032] The coarse crusher and the pulverizer ground the obtained constituent for powder coatings, and it painted by 100 meshes to the steel plate which carried out zinc phosphate processing of the ***** fine particles with the spray gun type powder coating machine, and baked and carried out at 160 degrees C, 170 degrees C, and 180 degrees C. The result of having measured each gel molar fraction was as follows. Moreover, the appearance of the obtained paint film was good.

160 degrees C 82% 170 degrees C 86% 180 degrees C 93% [0033]

[Example 6] Polyester polyol (hydroxyl value =34 mgKOH/g, the acid number = 6 mgKOH/g) Glass transition temperature = in 59 degrees C and the weight-average-molecular-weight =25000 100 weight section the urethodione group content polyaddition compound ("KURERAN TPLS2147" (trademark) by Bayer --) which consists of hydrogenation MDI The potential NCO%=15.0% 17.0 weight section (NCO/OH=1.0 (mole ratio)) and titanium oxide 58 weight sections, The tetrabutyl diacetoxy distannoxane ("TK-1" (trademark) by Takeda Chemical Industries, Ltd.) 0.5 weight section was blended for MODAFU low powder (surface lubricating agent) as the 0.9 weight section and a curing catalyst. Once mixing this compound with a Henschel mixer, the melt which carried out melting mixing and came out in 120 degrees C with the 2 shaft extruder was cooled with the 10-degree C pinch roller, and the constituent for powder coatings was obtained.

[0034] The coarse crusher and the pulverizer ground the obtained constituent for powder coatings, and it painted by 100 meshes to the steel plate which carried out zinc phosphate processing of the ***** fine particles with the spray gun type powder coating machine, and baked and carried out at 160 degrees C, 170 degrees C, and 180 degrees C. The result of having measured each gel molar fraction was as follows. Moreover, the appearance of the obtained paint film was good.

160 degrees C 80% 170 degrees C 86% 180 degrees C 92% [0035]

[The example 1 of a comparison] Polyester polyol (hydroxyl value =30 mgKOH/g, the acid number = 0.5 mgKOH/g) Glass transition temperature = in 63 degrees C and the weight-average-molecular-weight =55000 100 weight section the urethodione group content polyaddition compound ("Vesta gon BF1540" (trademark) by Huels --) which consists of IPDI The dibutyltin dilaurate 0.5 weight section was blended [titanium oxide] with the potential NCO%=15.0% 15.0 weight section (NCO/OH=1.0 (mole ratio)) for 58 weight sections and MODAFU low powder (surface lubricating agent) as the 0.9 weight section and a curing catalyst. Once mixing this compound with a Henschel mixer, the melt which carried out melting mixing and came out in 120 degrees C with the 2 shaft extruder was cooled with the 10-degree C pinch roller, and the constituent for powder coatings was obtained.

[0036] The coarse crusher and the pulverizer ground the obtained constituent for powder coatings, and it painted by 100 meshes to the steel plate which carried out zinc phosphate processing of the ***** fine particles with the spray gun type powder coating machine, and baked and carried out at 160 degrees C, 170 degrees C, and 180 degrees C. The result of having measured each gel molar fraction was as follows. Although the appearance of the obtained paint film was good, all were low gel molar fractions.

[0037]

160 degrees C 50% 170 degrees C 62% 180 degrees C 78% [0038]

[Effect of the Invention] The constituent for powder coatings of this invention enabled hardening at low temperature by using a specific curing catalyst to the urethodione group content polyaddition compound which consists of polyol and alicycle group diisocyanate. The appearance of the obtained paint film is also good, and since printing temperature can be lowered without spoiling the quality of a paint film, coating cost is reducible.

[Translation done.]